



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10102283 A**(43) Date of publication of application: **21 . 04 . 98.**

(51) Int. Cl.

C25D 7/00
B23K 1/20
C25D 3/60

(21) Application number: **08273954**(22) Date of filing: **26 . 09 . 96**

(71) Applicant: **DAIWA KASEI**
KENKYUSHO:KK ISHIHARA
CHEM CO LTD

(72) Inventor: **OBATA KEIGO**
KONDO TETSUYA
AOKI KAZUHIRO
NAWAFUNE HIDEMI

(54) **ELECTRIC ELECTRONIC CIRCUIT PARTS**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To join tin-silver alloy solder with excellent solderability, at the time of joining electric-electronic circuit parts with pollution-free tin-silver alloy solder, on the joint, by forming tin-silver alloy series electroplating having a specified compsn. to a specified thickness.

SOLUTION: At the time of soldering electric-electronic circuit parts with a safe tin-silver alloy series brazing filler metal without using a tin-lead series

brazing filler metal contg. harmful lead, as coating for improving the solderability of the part to be soldered, mirror finished glossy tin-silver alloy coating contg. 0.1 to 10% silver is formed to a thickness of 1 to 100 μ m by electroplating. This tin-silver alloy plating coating is excellent in glossiness, is smooth and is excellent in solderability by the thin-silver alloy brazing filler metal and, since it contains no cyanogen, soldering free from problems of environment, hygiene and pollution similar to the case of solder by a tin-silver alloy brazing filler metal is made possible.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-102283

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
C 2 5 D 7/00		C 2 5 D 7/00 G
B 2 3 K 1/20		B 2 3 K 1/20 F
C 2 5 D 3/60		C 2 5 D 3/60

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-273954	(71) 出願人	593002540 株式会社大和化成研究所 兵庫県明石市二見町南二見21-8
(22) 出願日	平成8年(1996) 9月26日	(71) 出願人	000197975 石原薬品株式会社 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号
		(72) 発明者	小幡 恵吾 兵庫県明石市二見町南二見21-8株式会社 大和化成研究所内
		(72) 発明者	近藤 哲也 兵庫県明石市二見町南二見21-8株式会社 大和化成研究所内
		(74) 代理人	弁理士 倉内 基弘 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気・電子回路部品

(57) 【要約】

【課題】 優れたはんだ付け性を有する電気・電子回路部品を提供する。

【解決手段】 非シアン系の錫-銀合金電気めっき浴から、皮膜中の銀含有量が0.1%~10%で、皮膜厚さが0.1~100μmである光沢を有した錫-銀合金めっき皮膜を施したことを特徴とする電気・電子回路部品である。環境・衛生・公害上問題のある錫-鉛はんだを代替することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非シアンの錫-銀合金電気めっき浴から、皮膜中の銀含有量が0.1%~10%で、皮膜厚さが0.1~100 μ mである光沢を有した錫-銀合金めっき皮膜を施したことを特徴とする電気・電子回路部品。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、電気・電子回路のはんだ接合技術に関し、特に、錫-銀系のはんだで電気・電子回路を接合するに適した光沢錫-銀合金めっきを施した電気・電子回路部品に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子工業において錫-鉛を基本組成とするはんだ(ろう材)による接合は不可欠の技術として広く行われている。はんだ付けを迅速かつ確実に行うために、はんだ付けしようとする部品に予めはんだ付け性の良好な皮膜(はんだ付け性皮膜)を施しておくことが行われるが、このはんだ付け性皮膜として錫-鉛合金めっき皮膜が一般に利用されている。

【0003】 しかしながら、近年、鉛の健康・環境への影響が懸念され、有害な鉛を含む錫-鉛はんだを規制しようとする考えが急速に広まりつつある。工業的な生産条件並びに使用条件という観点から勘案すると、錫-鉛はんだに代替できる特性を有するような鉛を含まないはんだはいまのところなく、日欧米を中心として研究開発が行われているところである。錫-鉛はんだの代替としては第一元素としては錫が利用されることが考えられるが、第二元素としては銀、ビスマス、銅、インジウム、アンチモン、亜鉛などが候補として挙げられており、それらの二元合金あるいはさらに第三元素を添加した多元合金が候補として挙げられている。その中で錫-銀系合金は、最も有力な代替合金候補の一つである。

【0004】 鉛フリーの代替はんだ(ろう材)に対応して、はんだ付け性めっき皮膜もまた鉛を含有しないものに代替しなければ意味がない。しかしながら、これまで錫-銀系ろう材に対応できる、高信頼性を有し、大量生産に適したはんだ付け性皮膜は十分な検討が行われておらず、錫-銀系ろう材を使用する際に工業的利用に十分な性能を有したはんだ付け性皮膜を施した電気・電子回路部品はなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ろう材の成分管理上からも、ろう材とはんだ付け性皮膜の成分は同じことが望ましく、鉛フリーのろう材として錫-銀系のはんだを使用する場合には、はんだ付け性皮膜としても錫-銀系合金めっき皮膜を使用することが望ましいと考えられる。また、成分濃度も同一に近い方が管理上好都合な点が多い。発明者らは、良好なはんだ付け性を有した電気・電子回路部品を作成するために鋭意めっき皮膜の条件につ

いて検討した。

【0006】 錫-銀系合金めっき皮膜を得るための浴自体は、シアン浴が古くから知られており、1971年に松下はシアン-ピロリン酸混合浴(金属表面技術 2, 60(1971))から錫-銀合金皮膜を得ている。しかし、シアンを用いることもまた環境衛生・公害・毒劇物管理の観点から好ましくない。

【0007】 また、シアン浴以外の錫-銀合金めっき浴としては、1983年に久保田らは非シアン浴としてピロリン酸浴(金属表面技術 3 4, 37(1983))から錫-銀合金皮膜を得ている。しかし、これらも、銀めっきの代替もしくは銀めっきの性能向上を主たる目的に開発研究されたものであり、銀を主成分とした銀-錫合金電気めっき皮膜を得るための浴であり、錫が主成分となった場合に、平滑で緻密なめっきが得られるものではなく、目的とするはんだ付け性を有する電気・電子回路部品の作成には満足すべきものではなかった。

【0008】 また、錫を主成分とするようなはんだ付け性皮膜に関して、最近、伊勢らによってスズ酸カリ-硝酸銀浴(表面技術協会第93回講演大会予講集 205(1996))、また、新井らによってピロリン酸-ヨウ化物浴(表面技術協会第93回講演大会予講集 195(1996))が報告されており、さらに発明者らはより緻密で平滑ではんだ付け性に優れためっき皮膜を得るため、鋭意研究を重ね、各種有機化合物の添加によって皮膜の平滑性等が改善されることを見出し、特許を出願(特願平8-143481号、特願平8-207683号)しており、これらの浴を用いてはんだ付け性皮膜を施した電気・電子回路部品は、従来よりもはんだ付け性に優れたものではあったが、なお不十分な点を残すものであった。

【0009】 すなわち、めっき皮膜のはんだ付け性は、皮膜の金属組成に影響されるばかりでなく、皮膜の結晶サイズ、平滑性にも大きく依存し、特に濡れの速さは、錫-鉛合金めっき皮膜の場合でも、光沢めっきの方が一般に優れている。すなわち、従来の錫-銀系はんだ付け性皮膜において、はんだ付け性が満足されなかった原因は皮膜の結晶の微細さ、平滑性が不十分であったことであり、これが、代替はんだ問題解決上の課題であった。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の発明者は、従来技術では不可能であった非シアン浴からの鏡面光沢錫-銀合金電気めっきを初めて可能ならしめ、これを施すことによって、錫-銀系はんだに対して優れたはんだ付け性を有した電気・電子回路部品を完成し、錫-銀系はんだ(ろう材)と錫-銀系めっき皮膜を組み合わせることを可能にし、よって環境・衛生・公害上問題のある錫-鉛はんだを代替することを可能とし、代替はんだ問題を解決するに至った。

【0011】 発明の概要

すなわち、本発明は、非シアンの錫-銀合金電気めっき浴から、皮膜中の銀含有量が0.1%~10%で、皮膜厚さが0.1~100 μ mの光沢を有し、錫-銀系はんだを用いてはんだ接合を施す際に優れたはんだ付け性を示す錫-銀合金めっき皮膜を施したことを特徴とする電気・電子回路部品を提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の電気・電子部品の作成においては、皮膜中の銀含有量が0.1%~10%の錫-銀合金電気めっき皮膜が使用される。はんだ付け性皮膜を施した表面のはんだ付け性は、種々の要因に影響されるが、皮膜組成もその一つである。

【0013】錫-銀二元合金系は、銀含有率3.5%が共晶組成であり、この組成のときに最も融点が高い。はんだ付け性は、一般に融点が高い方が良好であるが、必ずしも融点だけに左右されるわけではなく、成分金属の性質にも依存する。

【0014】銀は錫への溶解速度が速いために、銀含有率が共晶組成を越えて増加してもはんだ付け性がそれほど低下するわけではない。したがって、銀含有率についての明確な上限はないけれども、10%を越えると融点も300℃に近くなるためにはんだ付け性は低下してくる。したがって、めっき皮膜中の銀含有量の上限は、概ね10%と考えるべきである。

【0015】また、工業的に使用するには皮膜コストも重要な検討要素であり、この点からも概ね10%を限度とするのが望ましい。また、錫単独のめっき皮膜からはウィスカーが発生し、回路短絡の原因となるため、錫以外の金属を含有させることが望ましい。錫-銀合金めっきについて詳細にウィスカーの発生を検討した報告は見当たらないが、発明者が観察した範囲においては、錫単独のめっき皮膜からは多量のウィスカーの発生が認められたのに対して、微量の銀を含有させた場合でも、光沢錫-銀めっきにおいては、明瞭なウィスカーの発生は観察されなかったことから、概ね0.1%以上の銀を含有させることが望ましい。

【0016】また、本発明の電気・電子部品の作成においては、光沢を有しためっき皮膜が使用される。前述したようにめっき皮膜のはんだ付け性は、皮膜の金属組成だけではなく、皮膜の結晶サイズ、平滑性にも大きく影響を受ける。

【0017】本発明者らは、はんだ付け性を、ゼロクロスタイム、平衡に達するまでの時間、はんだ付け後の表面外観などから評価し、鋭意検討した結果、同一組成を有する合金めっき皮膜を比較した場合、光沢めっき皮膜は無光沢めっき皮膜に比較して、格段に優れたものであることを見出した。

【0018】本発明の鏡面光沢の錫-銀めっき皮膜は、錫イオンおよび銀イオンを含み、さらにピロリン酸とヨウ素をそれぞれ錫イオンおよび銀イオンの錯化剤とし、

浴中の銀比率が概ね0.2~5%である浴にトリエタノールアミンとサリチルアルデヒドオキシムを添加し、室温にて2週間熟成させた浴から、電流密度2~3 A/dm²で得られる。

【0019】さらに、かかるはんだ付け性皮膜を得るためのめっき浴は、鉛の環境、公害、健康への問題を解決するという趣旨に沿って、当該特許において用いたように非シアン浴が用いられるべきである。

【0020】かかる条件に限定された錫-銀合金電気めっき皮膜を0.1~100 μ mの厚さに施しておくことによって、初めて錫-銀系ろう材を使用する際にも良好なはんだ付け性を示す電気・電子回路部品の作成が可能となった。

【0021】さらに、本発明では、電気・電子回路部品に錫めっきや錫-鉛めっきを施すに先立って下地めっきが利用されるように、該光沢錫-銀合金めっきの下地めっきとして、電気めっき及び/又は無電解めっきによって銅又はニッケル及びそれらの合金めっきを施すことができる。

【0022】このようなはんだ付け性皮膜を適用できる、はんだ接合個所を有した電気・電子回路部品には、例えば、IC半導体等の電子デバイス等、抵抗器、コンデンサ等の受動部品等、コネクタ、スイッチ、プリント配線板等の接続部品等、などが挙げられる。

【0023】該電気・電子回路部品は、錫-銀系ろう材を使用する際に特に良好なはんだ付け性を示すものであるが、その他の系のろう材に対しても使用が可能なものである。

【0024】

【実施例】次に実施例によって、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら数例によって限定されるものではなく、前述した目的に沿ってめっき皮膜条件は適宜、任意に変更することができる。

【0025】比較例1

はんだ付け性試験に好都合のように、0.3×3.0×2.5mmに切断した銅板を試料として、パフ研磨→ベンジン脱脂→電解脱脂→水洗→5%硫酸浸漬→水洗、の後、ロジンフラックスを用いてメナスコグラフ法によってはんだ付け性を測定した。

【0026】比較例2

比較例1と同一の試料に下記の(A)の浴から概ね5 μ mの無光沢錫めっきを施し、比較例1と同様にはんだ付け性を測定した。

【0027】浴(A)

硫酸第一錫	40	g/l
硫酸	50	g/l
フェノールスルホン酸	40	g/l
ゼラチン	2	g/l
β -ナフトール	1	g/l
電流密度	1.5	A/dm ²

【0028】比較例3

比較例1と同一の試料に下記の(B)の浴から概ね5 μ mの無光沢錫-銀合金めっきを施し、比較例1と同様にはんだ付け性を測定した。めっき皮膜中の銀含有率は、溶解して原子吸光法で測定した平均値は概ね3%であった。以下の例も実施例5を除き、同様に測定した。

【0029】浴(B)

メタンスルホン酸錫	0.2	mol/l
メタンスルホン酸銀	0.005	mol/l
ヨウ化カルウム	1.5	mol/l
ピロリン酸カリウム	0.8	mol/l
トリエタノールアミン	0.4	mol/l
pH	5	
電流密度	2.0	A/dm ²

【0030】実施例1

比較例1と同一の試料に下記の(C)の浴から概ね5 μ mの光沢錫-銀合金めっきを施し、比較例1と同様にはんだ付け性を測定した。めっき皮膜中の銀含有率は概ね3%であった。

【0031】浴(C)

メタンスルホン酸錫	0.2	mol/l
メタンスルホン酸銀	0.005	mol/l
ヨウ化カルウム	1.5	mol/l
ピロリン酸カリウム	0.8	mol/l
トリエタノールアミン	0.4	mol/l
サリチルアルデヒドオキシム	0.0175	mol/l
pH	5	
建浴後2週間の熟成		
電流密度	2.5	A/dm ²

【0032】実施例2

比較例1と同一の試料に下記の(D)の浴から概ね5 μ mの光沢錫-銀合金めっきを施し、比較例1と同様にはんだ付け性を測定した。めっき皮膜中の銀含有率は概ね5%であった。

【0033】浴(D)

メタンスルホン酸錫	0.2	mol/l
メタンスルホン酸銀	0.007	mol/l
ヨウ化カルウム	1.5	mol/l
ピロリン酸カリウム	0.8	mol/l
トリエタノールアミン	0.4	mol/l
サリチルアルデヒドオキシム	0.0175	mol/l
pH	5	
建浴後2週間の熟成		
電流密度	2.0	A/dm ²

【0034】実施例3

比較例1と同一の試料に下記の(E)の浴から概ね5 μ mの光沢錫-銀合金めっきを施し、比較例1と同様にはんだ付け性を測定した。めっき皮膜中の銀含有率は概ね9%であった。

【0035】浴(E)

メタンスルホン酸錫	0.2	mol/l
メタンスルホン酸銀	0.010	mol/l
ヨウ化カルウム	1.5	mol/l
ピロリン酸カリウム	0.8	mol/l
トリエタノールアミン	0.4	mol/l
サリチルアルデヒドオキシム	0.0175	mol/l
pH	5	

建浴後2週間の熟成

電流密度	3.0	A/dm ²
------	-----	-------------------

10 【0036】実施例4

比較例1と同一の試料に下記の(F)の浴から概ね5 μ mの光沢錫-銀合金めっきを施し、比較例1と同様にはんだ付け性を測定した。めっき皮膜中の銀含有率は概ね0.2%であった。

【0037】浴(F)

メタンスルホン酸錫	0.2	mol/l
メタンスルホン酸銀	0.0005	mol/l
ヨウ化カルウム	1.5	mol/l
ピロリン酸カリウム	0.8	mol/l
トリエタノールアミン	0.4	mol/l
サリチルアルデヒドオキシム	0.0175	mol/l
pH	5	

建浴後2週間の熟成

電流密度	2.0	A/dm ²
------	-----	-------------------

20 【0038】実施例5

比較例1と同一の試料に下地ニッケルめっきを施した後、下記の(C)の浴から概ね0.1 μ mの光沢錫-銀合金めっきを施し、比較例1と同様にはんだ付け性を測定した。めっき皮膜中の銀含有率はEDAXによって測定した結果、概ね3%であった。

【0039】浴(C)

メタンスルホン酸錫	0.2	mol/l
メタンスルホン酸銀	0.005	mol/l
ヨウ化カルウム	1.5	mol/l
ピロリン酸カリウム	0.8	mol/l
トリエタノールアミン	0.4	mol/l
サリチルアルデヒドオキシム	0.0175	mol/l
pH	5	

建浴後2週間の熟成

電流密度	2.5	A/dm ²
------	-----	-------------------

40 【0040】実施例6

比較例1と同一の試料に下記の(C)の浴から概ね80 μ mの光沢錫-銀合金めっきを施し、比較例1と同様にはんだ付け性を測定した。めっき皮膜中の銀含有率は概ね3%であった。

【0041】浴(C)

メタンスルホン酸錫	0.2	mol/l
メタンスルホン酸銀	0.005	mol/l
ヨウ化カルウム	1.5	mol/l

7

8

ピロリン酸カリウム 0.8 mol/l
 トリエタノールアミン 0.4 mol/l
 サリチルアルデヒドオキシム 0.0175 mol/l
 pH 5

建浴後2週間の熟成

電流密度 2.5 A/dm²

【0042】上記比較例及び実施例の各めっき浴から得られためっき皮膜のはんだ付け性を測定した結果を表1に示した。

【0043】実施例1～6の浴を用いて光沢合金めっきを施した試料の錫-銀はんだに対するはんだ付け性を、*

* 比較例1の銅板、比較例2の錫めっき、比較例3の無光沢錫-銀合金めっきと比較した結果を表1に示した。はんだ付け性は、ゼロクロスタイム、平衡に達するまでの時間、はんだ付け後の表面外観を総合的に評価した。いずれの評価項目も、無光沢錫-銀めっき皮膜を施した試料は、錫めっき試料よりも優れていたが、光沢錫-銀めっき被膜を施した試料は、無光沢錫-銀めっき皮膜を施した試料よりもさらに優れていた。

【0044】

【表1】

表1. はんだ付け性

例番号	試料種類	めっき厚さ	銀比率	はんだ付け性			
				T ₀	T ₁	外 観	総合評価
比較例1	銅板			>10	>10	×	×
比較例2	無光沢錫			3.2	8.5	△	△
比較例3	無光沢錫-銀	概5μ	概3%	3.1	7.6	○	○
実施例1	光沢 錫-銀	5μ	3%	2.3	6.2	◎	◎
実施例2	光沢 錫-銀	5μ	5%	2.3	6.3	◎	◎
実施例3	光沢 錫-銀	5μ	9%	2.5	6.8	◎	◎
実施例4	光沢 錫-銀	5μ	0.2%	2.6	7.0	◎	◎
実施例5	光沢 錫-銀	0.1μ	3%	2.4	6.5	◎	◎
実施例6	光沢 錫-銀	80μ	3%	2.5	6.5	◎	◎
はんだ浴：錫96.5%-銀3.5%、ロジンフラックス、230℃							
T ₀ ：ゼロクロスタイム(秒) T ₁ ：平衡に達するまでの時間(秒) 外観：はんだ付け後の表面外観							

【0045】

【発明の効果】この発明に係る電気・電子回路部品は、非シアン浴からこれまで報告例のないきわめてはんだ付け性の良好な光沢錫-銀合金めっきを施しなるものである※

※り、これによって、環境・衛生・毒性問題から使用の削減を求められている錫-鉛系はんだを用いるはんだ接合に代わって、錫-銀系はんだを用いるはんだ接合の利用を可能ならしめるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 青木 和博
 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号石原
 薬品株式会社内

★(72)発明者 縄舟 秀美
 大阪府高槻市真上町5丁目38-34

★